

**CERAMIC BINDER**

Patent Number: JP63079752 ✓  
Publication date: 1988-04-09  
Inventor(s): AOYAMA AKEMASA; MORIYA TAKESHI; YONEZU KIYOSHI; MARUYAMA HITOSHI; YAMAUCHI JUNNOSUKE  
Applicant(s): KURARAY CO  
Requested Patent: JP63079752  
Application Number: JP19860224084 19860922  
Priority Number (s): JP19860224084 19860922  
IPC Classification: C04B35/00; C08F8/28; C08F210/00; C08F216/06; C08F216/38; C08L29/14  
EC Classification:  
Equivalents: JP1865125C, JP5080429B

**Abstract**

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-79752

⑫ Int. Cl. \*

C 04 B	35/00
C 08 F	8/28
	216/06
	216/38
C 08 L	29/14
//(C 08 F 216/38	
	216:06
	210:00)

識別記号

1 0 8
MGZ
MKV
MLC
LHA

府内整理番号

7412-4G
7167-4J
8620-4J
8620-4J
8620-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称

セラミックバインダー

⑮ 特願 昭61-224084

⑯ 出願 昭61(1986)9月22日

⑰ 発明者 丸山 均	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発明者 青山 明	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発明者 守谷 健	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発明者 米津 淳	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発明者 山内 淳之介	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑯ 出願人 株式会社クラレ	岡山県倉敷市酒津1621番地	
⑰ 代理人 弁理士 本多 堅	岡山県倉敷市酒津1621番地	

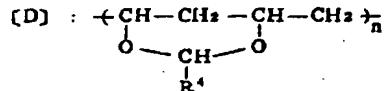
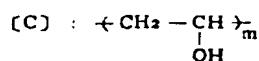
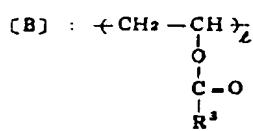
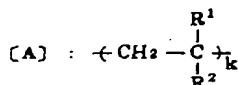
## 明細書

## 1. 発明の名称

セラミックバインダー

## 2. 特許請求の範囲

(1)  $\alpha$ -オレフィンとビニルエステルとの共重合体のけん化物であり、 $\alpha$ -オレフィン単位を1~10モル%含有し、未けん化ビニルエステル単位が15モル%以下である水溶性の $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアルコールを水に溶解し、これを水溶液中でアセタール化することによって得られる



但し、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を表わし、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれHまたは炭素数1~3のアルキル基を表わす。

の繰り返しからなり、かつk、l、m、nが

$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1 \text{ かつ、}$$

$$0 \leq \frac{l}{k+l+m+2n} \leq 0.15 \text{ なる組成式}$$

を満足する $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂を主剤とすることを特徴とするセラミックバインダー。

(2) 変性ポリビニルアセタール樹脂が変性ポリビニルブチラール樹脂である特許請求の範囲第1項に記載のセラミックバインダー。

(3)  $\alpha$ -オレフィンがエチレンである特許請求の範囲第1項または第2項に記載のセラミックバインダー。

## 3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は柔軟性、強度に優れたセラミックバインダーに関するものである。

B. 従来技術

一般にセラミック成形体はセラミック粉末とバインダーとから生型成形体を作成し、これを焼結することによつて製造されている。ここで用いられるバインダーに要求される特性は、(1)少量のバインダーで、できるだけ高密度で適度な柔軟性と強度をもつた生型成形体を形成しうること、(2)生型成形体を焼結する際、熱分解しやすく灰分を残さないこと等である。

従来このような性質を有するバインダーとしてはポリビニルブチラール(以下PVBと略記する)、特に重合度400~800、ブチラール化度80モル%以下の溶剤に溶解するものが好んで使用されている。

しかしながら、電子機器の性能向上にともない、セラミック成形体の性能向上、例えば従来より更に微粉のセラミック粉末を用いて高強度の生型成

形体を成形する等の種々の改良が求められているが、従来のPVBバインダーでは高強度の生型成形体が得られにくいという欠点があつた。

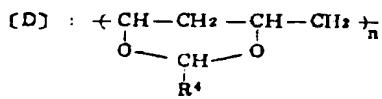
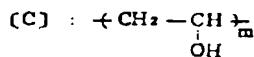
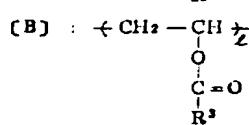
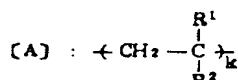
また、従来のPVBの欠点を改良する目的でエチレンと酢酸ビニルとの共重合体を有機溶剤中で、酸によりけん化とともにブチラール化することによつて得られる未けん化酢酸ビニル単位を23~65モル%含有するエチレン変性PVBを用いる方法も提案されている。(特開昭60-54967号)

しかしこの変性PVBを用いても、未けん化酢酸ビニル単位が多すぎるためか、高強度の生型成形体が得られにくいという欠点があつた。

また、上記エチレンと酢酸ビニルとの共重合体をけん化した後、アセタール化して得られる変性PVBについても開示されているが、エチレン単位5モル%以上でかつ未けん化酢酸ビニル単位23~65モル%を含有する変性PVAは水への溶解性が十分でなく、そのためか得られる変性PVBを用いた生型成形体の強度も不十分であるという欠点がある。

C. 発明が解決しようとする問題点

本発明者らはかかる現状に鑑み、上記欠点を改良すべく鋭意検討した結果、α-オレフィンとビニルエステルとの共重合体のけん化物であり、α-オレフィン単位を1~10モル%含有し、未けん化ビニルエステル単位が15モル%以下である水溶性のα-オレフィン変性ポリビニルアルコール(以下ポリビニルアルコールをPVAと略記する)を水に溶解し、これを水溶液中でアセタール化することによつて得られる



(但し、R<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>を表わし、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれHまたは炭素数1~3のアルキル基を表わす。)

の繰り返しからなり、かつk、l、m、nが

$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1 \text{ でかつ,}$$

$0 \leq \frac{l}{k+l+m+2n} \leq 0.15 \text{ なる組成式}$

を満足するα-オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂をバインダーとして用いる場合には、ふどうくべきことに微粉のセラミック粉末を用いても、少量のバインダー量で適度に柔軟で高強度の生型成形体が得られることを見出し本発明を完成するに至つた。

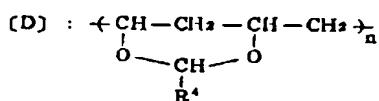
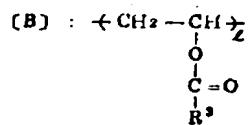
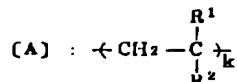
D. 問題点を解決する為の手段

以下さらに本発明を詳しく述べる。以下においては主にアルミナを用いるシートについて説明するが、本発明はもちろんこれに限定されるものではなく、すべてのセラミック生型成形体の製造用に適用できるものである。

本発明においてセラミックとはアルミナ、ジル

ヨニア、チタン酸バリウム、塗化硅素、塗化炭素、塗化硼素、炭化硼素、ベリリア等公知のものを意味する。

本発明において用いられる。



(但し、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を表わし、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれHまたは炭素数1~3のアルキル基を表わす。)

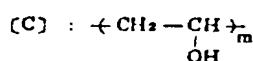
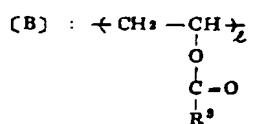
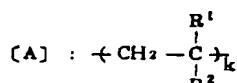
の繰り返しからなり、かつ $k$ 、 $\ell$ 、 $m$ 、 $n$ が $0.01 \leq \frac{k}{k+\ell+m+2n} \leq 0.1$ でかつ、

性PVAが水に溶解しにくくなり、また成型形体が柔らかくなりすぎるため好ましくない。

未けん化ビニルエステル単位の含有量としては全重合単位当たり、15モル%以下であることが必要であり、好ましくは5モル%以下である。15モル%を超える場合には水溶性が低下し、またセラミック成型形体の強度が低下するので好ましくない。

また重合度は通常100~3000、より好ましくは500~2000の範囲から選ばれる。

こうして得られた $\alpha$ -オレフィン変性PVAは次に水溶液中でアセタール化され、

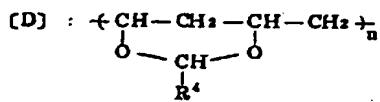


$0 \leq \frac{\ell}{k+\ell+m+2n} \leq 0.15$ なる組成式

を満足する $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂の原料として用いられる、 $\alpha$ -オレフィン単位を1~10モル%含有し、未けん化ビニルエステル単位が15モル%以下である、水溶性の $\alpha$ -オレフィン変性PVAは、 $\alpha$ -オレフィンとビニルエステルとを共重合し、この共重合体をけん化することによつて得ることができる。

上述のビニルエステルとしては巣巣ビニル、酢酸ビニル、プロピオニ酸ビニル等が挙げられるが、酢酸ビニルが経済的に見て好ましい。また $\alpha$ -オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、エーテン、イソブテン等が挙げられるが、共重合組成の均一なものが得られやすい点でエチレンが最も好ましい。

$\alpha$ -オレフィンの含有量としては1~10モル%であることが必要である。より好ましい範囲は2~8モル%である。 $\alpha$ -オレフィンの含有量が1モル%未満の場合には、セラミック成型形体の強度が不足し、10モル%を超える場合には変



(但し、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を表わし、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はそれぞれHまたは炭素数1~3のアルキル基を表わす。)

の繰り返しからなり、かつ $k$ 、 $\ell$ 、 $m$ 、 $n$ が $0.01 \leq \frac{k}{k+\ell+m+2n} \leq 0.1$ でかつ、

$0 \leq \frac{\ell}{k+\ell+m+2n} \leq 0.15$ なる組成式

を満足する $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂とされる。

アセタール基のうちでは特にブチラール基が本発明の目的には好適である。また $(\frac{2n}{\ell+m+2n})$ で定義されるアセタール化度は、通常0.5~0.8(50~80モル%)、好ましくは0.55~0.70(55~70モル%)の範囲から選ばれる。

本発明の変性ポリビニルアセタールはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、ブチルセ

ロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、およびトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系の溶媒に可溶であり、これらの一つあるいは二つ以上の混合溶媒に溶解して使用することができる。

本発明の $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂は通常セラミック粉末に対して5~10重量%で使用することが好ましい。

また本発明の変性ポリビニルアセタールは、トリエチレンクリコール-ジ-2-エチルブチレート、トリエチレンクリコール-ジ-2-エチルヘキシエート、ジオクチルフタレート(DOPと略記する)、ジブチルフタレート(DBPと略記する)等の可塑剤を併用して使用することができる。

#### E. 作用および発明の効果

本発明の $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂は従来のPVBでは困難であつた粒径が1μ以下の細かいセラミック粉末を用いても、少量の添加で、適度に柔軟で高強度、高密度の生型成形体を得ることができることが特徴である。

加し、更にブチルアルデヒド5.2部を加えると変性ポリビニルブチラールの白色沈殿が発生した。40℃で更に4時間熟成を行なつた後、反応を終了し、樹脂を中和、水洗し、第1表に示すとき、ブチラール化度( $\frac{2n \times 100}{k+m+2n}$ )63モル%、エチレン単位( $\frac{k \times 100}{k+l+m+2n}$ )を6モル%、酢酸ビニル単位( $\frac{l \times 100}{k+l+m+2n}$ )を0.5モル%含有する変性ポリビニルブチラールを得た。

#### <セラミック生型シートの製造>

平均粒子径0.6μのアルミナ粉末(昭和軽金属物、AL-160SG-タイプ4)300部と酸化マグネシウム(結晶成長阻止剤)0.75部、オレイン酸モノオレート(分散剤)5.5部をメチルセロソルブ/イソブロバノールの1/1の混合溶媒150部に加え、これをポールミル中で24時間攪拌した。

次いでこれに上記変性ポリビニルブチラール20部とDOP16部とを添加して16時間攪拌し、スラリーを作成した。このスラリーを真空脱泡後、

かかる性能が発揮される理由は十分解明されてゐるわけではないが、本発明の変性ポリビニルアセタール中の $\alpha$ -オレフィンの作用により、セラミック粉末との接着力が向上しているとともに、未けん化ビニルエステル単位が少ないので、柔軟すぎることなく高強度となるものと推定される。

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、以下において部及び%とあるのは特にことわりのないかぎり重量基準を意味する。

#### 実施例1

##### <変性ポリビニルアセタールの製造>

エチレン単位6モル%と酢酸ビニル単位9.4モル%とからなる共重合体をけん化することにより、エチレン単位を6モル%含有し、未けん化酢酸ビニル単位を全重合単位あたり0.5モル%含有する重合度1000の水溶性のエチレン変性PVAを得た。

次にこの変性PVA10部を水90部に入れ、攪拌下で加熱溶解した後、40℃まで冷却した。40℃で攪拌しながら35%濃度の濃塩酸6.5部を添

ポリエステルシート上にキャストし、風乾後80℃~150℃で8時間乾燥して厚さ1000μの生型シートを得た。

この生型シートを打抜き装置に入れ10cm角に打抜いたが、シートに割れは生じなかつた。同様に厚さ150μの生型シートを作成し打抜いたが割れは生じなかつた。

#### 実施例2~5

実施例1のエチレン単位含有変性PVAにかえて次の $\alpha$ -オレフィン変性PVAを使用した以外は実施例1と同様にして第1表に示す如き変性ポリビニルブチラール樹脂を得た。実施例1と同様生型シートを作成し打抜き性を測定した。結果を合せて第1表に示す。

#### 実施例2において使用した $\alpha$ -オレフィン変性PVA:

エチレン単位を2モル%含有し、未けん化酢酸ビニル単位が3.0モル%，重合度1500の水溶性エチレン変性PVA。

#### 実施例3において使用した $\alpha$ -オレフィン変性PVA:

エチレン単位を9モル%含有し、未けん化酢酸

ビニル単位が0.5モル%、重合度300の水溶性エチレン変性PVA。

実施例4において使用したα-オレフィン変性PVA：

イソブテン単位を4モル%含有し、未けん化酢酸ビニル単位が0.5モル%、重合度800の水溶性イソブテン変性PVA。

実施例5において使用したα-オレフィン変性PVA：

プロピレン単位を4モル%含有し、未けん化酢酸ビニル単位が1.0モル%、重合度500の水溶性プロピレン変性PVA。

比較例1～5

実施例1のエチレン単位含有変性PVAに代えて次のPVAを用いる以外は実施例1と同様にしてポリビニルブチラールを得、厚さ1000μ、150μの生型シートを作成し打ち抜いた。結果を合せて第1表に示す。

比較例1で使用したPVA：

未けん化酢酸ビニル単位0.9モル%含有し、重合度1000のPVA。

比較例2で使用したPVA：

を作成し、打ち抜き性を測定した。結果を合せて第1表に示す。

第1表

		バインダー組成(モル%)					シート物性			
		k	l	m	2n	2n×100 k+m+2n	シート 厚み(μ)	打ち抜き 時のわれれい	強度 <sup>(2)</sup>	
実 施 例	1	6	0.5	34.5	59	63	1000 150	○ ○	○ ○	
	2	2	3	29	66	67	1000 150	○ ○	○ ○	
比 較 例	3	9	0.5	38.5	52	57	1000 150	○ ○	○ ○	
	4	4	0.5	36	59.5	62	1000 150	○ ○	○ ○	
比 較 例	5	4	1.0	37.4	57.6	60	1000 150	○ ○	○ ○	
	1	0	0.9	39.1	60	60	1000 150	○ ×	○ -	
比 較 例	2	0.5	1.0	37.5	61	61	1000 150	○ ×	○ -	
	3	12	0.7	34.3	53	60	1000 150	○ ○	×	×
比 較 例	4	10	23	10	57	63	1000 150	○ ○	×	×
	5	38	23	27	12	19	1000 150	○ ○	×	×

エチレン単位を0.5モル%含有し、未けん化酢酸ビニル単位1.0モル%、重合度800の水溶性エチレン変性PVA。

比較例3で使用したPVA：

イソブテン単位を1.2モル%含有し、未けん化酢酸ビニル単位0.7モル%、重合度300の水不溶性イソブテン変性PVA。

比較例4で使用したPVA：

エチレン単位を1.0モル%含有し、未けん化酢酸ビニル単位2.3モル%、重合度500の水不溶性エチレン変性PVA。

比較例5で使用したPVA：

エチレン単位を3.8モル%含有するエチレンと酢酸ビニルとの共重合体をメタノール中で硫酸を触媒としてブチルアルデヒドと反応させ、けん化とともに生成する水酸基をブチラール化して、エチレン単位を3.8モル%、未けん化酢酸ビニル単位を2.3モル%、ブチラール化度1.9モル%、重合度500のエチレン変性PVBを得た。

これを用いて実施例1と同様にして生型シート

\*1) 打ち抜き時のわれ：

割れの発生を目視により判定。

○：割れなし。

×：割れあり。

\*2) 強度：

打ち抜いた穴の変形の有無で判定した。

シートが柔軟すぎて強度が低い時は変形しやすい。

○：変形しない。

×：変形する。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 堅